

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-120160

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J N			
B 0 5 D 1/36		B 7415-4F		
		L		
C 0 8 G 59/20	N H W			
C 0 8 L 33/14	L J D			

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

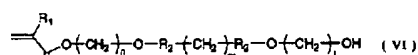
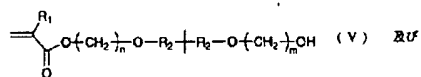
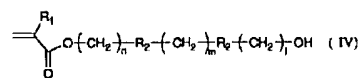
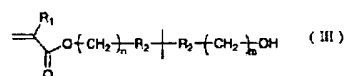
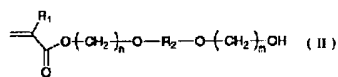
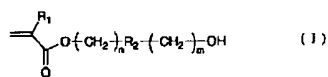
(21)出願番号	特願平6-262245	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)10月26日	(72)発明者	田中 八州生 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72)発明者	佐々木 成幸 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72)発明者	高木 雄 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、塗料組成物および塗膜形成方法

(57)【要約】

【構成】 (a)カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー20～80重量%；および(b)式

【化1】

[式中、R₁は水素原子またはメチル基であり、そして

R₂は、独立してシクロヘキシレン基またはフェニレン基であり、l、mおよびnは1～4の整数である。]で示す水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを用いて調製した水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー20～80重量%；を含有する硬化性樹脂組成物。

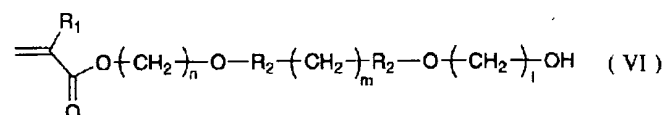
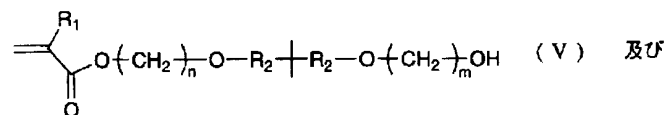
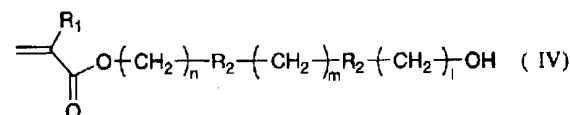
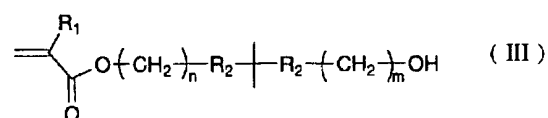
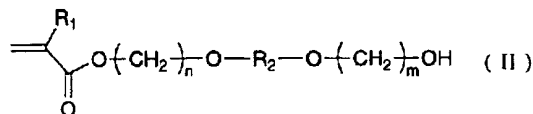
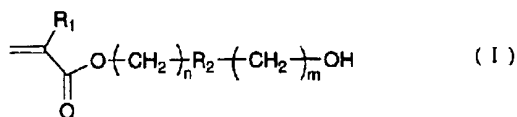
【効果】 耐候性、特に酸性雨に対する耐性に優れる塗膜を提供する硬化性樹脂組成物が提供された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) (1) (i) 水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと8～12個の炭素原子を有する酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とがモル比で1/0.5～1/1.0となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー5～90重量%、(ii) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー10～40重量%、および(iii) その他の共重

合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85重量%を共重合させることにより得られるカルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマーと、(2) 1～12個の炭素原子を有するモノアルコールとを、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/1～1/1.5となる割合の量で反応させることにより得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー20～80重量%；および(b) (1) 式

【化1】



〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、そして R_2 は、独立してシクロヘキシレン基またはフェニレン基であり、 l 、 m および n は1～4の整数である。〕で示す水酸基含有エチレン性不飽和モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー5～60重量%と(2)エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー10～60重量%と(3)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85重量%を共重合することにより得られる、水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー20～80重量%；を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記カルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマー(a) (1) が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a) (1) (i) 10～60重量%、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a) (1) (ii) 10～30重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a) (1) (iii) 10～80重量%を共重合させることにより得られる請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記酸無水物基含有化合物がヘキサヒド

ロ無水フタル酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロ無水フタル酸からなる群から選択される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 前記酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a) (1) (ii) が、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸からなる群から選択される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 前記モノアルコール(a) (2) が、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコールおよびプロパルギルアルコールからなる群から選択される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 前記カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a) が25～300mgKOH/gの酸価および500～20000の数平均分子量を有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 前記水酸基とエポキシ基とを有するポリマー(b)が、100～800のエポキシ当量、200～1300の水酸基当量および500～20000の数平均分子量を有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 4級アンモニウム塩触媒を含有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

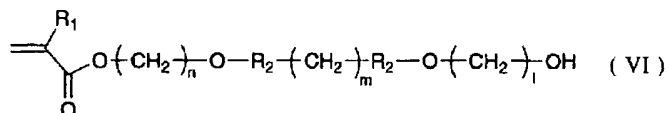
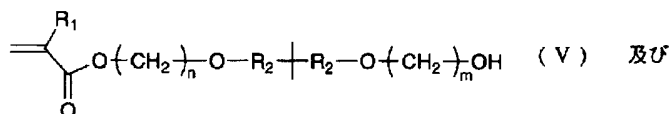
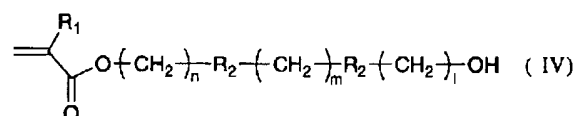
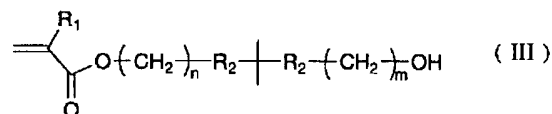
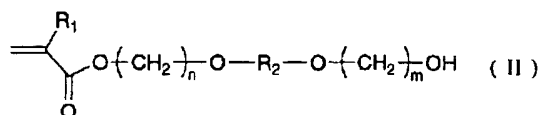
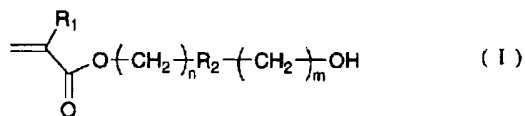
【請求項9】 有機スズ化合物を含有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか記載の硬化性樹脂組成物をバインダー成分として含有する塗料組成物。

【請求項11】 下塗りおよび中塗りした基板上に水系または溶剤系ベース塗料を塗布する工程；ベース塗膜を硬化させずに、この上に、(a)(1)(i)水酸基含有エチレ

ン性不飽和モノマーと8～12個の炭素原子を有する酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とがモル比で1/0.5～1/1.0となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー5～90重量%、(ii)酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー10～40重量%、および(iii)その他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85重量%を共重合させることにより得られるカルボキシル基と酸無水物とを有するポリマーと、(2)1～12個の炭素原子を有するモノアルコールとを、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/1～1/1.5となる割合の量で反応させることにより得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー20～80重量%；および(b)(1)式

【化2】



〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、そして R_2 は、独立してシクロヘキシレン基またはフェニレン基であり、 l 、 m および n は1～4の整数である。〕で示す水酸基含有エチレン性不飽和モノマー5～60重量%と(2)エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー10～60重量%と(3)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～80重量%とを共重合することにより得られる、水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー20～80重量%；を含有する硬化性樹脂組成物をバインダー成分として含有するクリア塗料組成物を塗布する工程；および加熱することにより、ベース塗膜とクリア塗膜とを硬化させる工程；を包含する塗膜形成方法。

【請求項12】 前記硬化性樹脂組成物が4級アンモニウム塩触媒を含有する請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記硬化性樹脂組成物が有機スズ化合物を含有する請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用上塗り塗料およびコイルコーティング用塗料に好適に用い得る硬化性樹脂組成物およびこれらを用いる塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の上塗り塗料として用いられるバ

インダーには水酸基含有ポリマーとメラミン樹脂硬化剤とを組み合わせ用いることが一般的である。しかしながら、このようなメラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる硬化塗膜は一般的に耐酸性に劣る。したがって、このような塗膜は近年問題となっている酸性雨により特に劣化され易く、外観上の不具合を生じる。

【0003】メラミン樹脂を硬化剤として用いることにより得られる塗膜が耐酸性に劣るのはメラミン樹脂中のトリアジン核に起因すると考えられている。したがって、メラミン樹脂を硬化剤として用いる限り耐酸性に劣る欠点は解消されない。

【0004】このような欠点を解消するために、本発明者らは、特開平2-45577号および特開平3-287650号においてメラミン樹脂を使用しない新規な塗料組成物を提案した。同様の塗料組成物は、米国特許第2,977,334号(ゾフ(Zopf)ら)、同第3399109号(チンマーマン(Zimmerman)ら)および同第3,528,935号(マリオン(Marion)ら)にも開示されている。このような塗料組成物は酸基とエポキシ基とを反応させることにより生じるエステル結合を架橋点とするので耐酸性は従来のアクリル/メラミン系に比べて良好である。

【0005】しかしながら、これらの硬化系により生成する塗膜の耐酸性もいまだ充分とは言えず、自動車用上塗り塗料としての良好な耐候性を実現しない。

【0006】

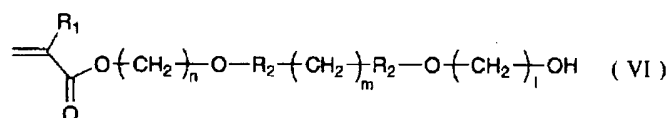
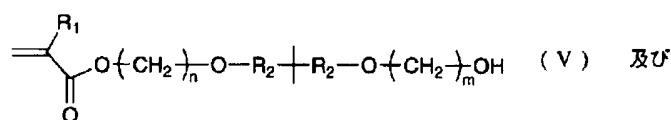
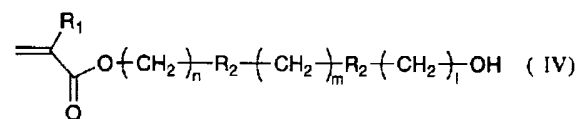
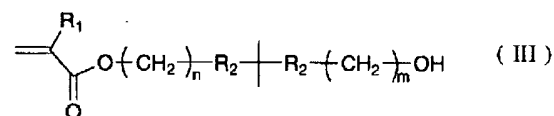
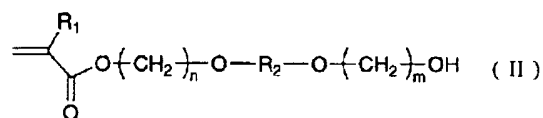
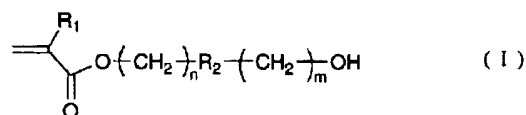
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、自動車用上塗り塗料としての十分な耐候性、特に耐酸性を有する塗膜を提供しうる硬化性樹脂組成物を提供し、並びにこれらを用いる塗膜形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) (1) (i) 水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと8~12個の炭素原子を有する酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とがモル比で1/0.5~1/1.0となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー5~90重量%、(ii) 酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー10~40重量%、および(iii) その他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0~85重量%を共重合させることにより得られるカルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマーと、(2) 1~12個の炭素原子を有するモノアルコールとを、酸無水物と水酸基とがモル比で1/1~1/1.5となる割合の量で反応させることにより得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー20~80重量%；および(b) (1) 式

【0008】

【化3】



【0009】〔式中、R₁は水素原子またはメチル基で

あり、そしてR₂は、独立してシクロヘキシレン基また

はフェニレン基であり、 l 、 m および n は1～4の整数である。]で示す水酸基含有エチレン性不飽和モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー5～60重量%と(2)エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー10～60重量%と(3)他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー0～85重量%とを共重合させることにより得られる、水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー20～80重量%；を含有する硬化性樹脂組成物を含有する硬化性樹脂組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明の硬化性樹脂組成物に用いるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a)は、少なくとも2種類のエチレン性不飽和モノマーの共重合体から調製される。

【0011】第1のエチレン性不飽和モノマーは、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とを水酸基と酸無水物基とがモル比で1/0.5～1/1.0、好ましくは1/0.8～1/1.0となる割合の量でハーフエステル化反応させることにより得られるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a)(1)(i)である。このモル比が1/0.5以上になるとポリマー粘度が高くなり作業性不良となる。1/1.0以下になると未反応の無水物が残り塗料の貯蔵安定性が低下する。

【0012】本発明に用いる水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの炭素数は6～23であることが好ましく、6～13であることがさらに好ましい。この水酸基を有する側鎖の鎖長が短すぎると架橋点近傍のフレキシビリティがなくなるため固くなりすぎ、長すぎると架橋間分子量が大きくなりすぎるからである。具体的には、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルおよび(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、これらの ϵ -カプロラクトンとの反応物のような化合物等の化合物が挙げられる。このような化合物は市販されており、例えば、ダイセル化学工業社製の「プラクセルFM-1」、「プラクセルFM-2」、「プラクセルFA-1」および「プラクセルFA-2」などが挙げられる。また、プロピレンオキサイド系モノマーとしては日本油脂社製の「ブレンマーPP-1000」、「ブレンマーPP-800」およびエチレンオキサイド系モノマーとしては、「ブレンマーPE-90」がある。または、このような化合物は、(メタ)アクリル酸と大過剰のジオール(例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール)とをエステル化反応することにより調製することができる。

【0013】本発明に用いる酸無水物基含有化合物は、室温～150℃、常圧のような通常の反応条件において水酸基とハーフエステル化反応することによりカルボキシル官能基を提供する化合物であれば特に限定されない。ここでは、炭素数8～12、特に8～10を有する環状(不飽和もしくは飽和)の基を有する酸無水物基含有化合物を用いることが好ましい。このような化合物を用いる

と得られる樹脂の相溶性が良好となるからである。好ましい酸無水物の具体例には、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

【0014】水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物とのハーフエステル化の反応は通常の方法に従い、室温から150℃の温度で行われる。

【0015】第2のエチレン性不飽和モノマーは、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a)(1)(ii)である。これは、室温～150℃、常圧あるいは加圧下で通常の反応条件において水酸基とハーフエステル化反応することによりカルボキシル官能基を提供するエチレン性不飽和モノマーであれば特に限定されない。好ましい酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマーの具体例には、無水イタコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸などが挙げられる。

【0016】必要に応じて第3のエチレン性不飽和モノマーとして他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a)(1)(iii)を用いる。好ましいモノマー(a)(1)(iii)としては、エチレン性不飽和結合を一つ有する炭素数3～15、特に3～12のモノマーである。

【0017】2種以上のモノマーを混合して用いることも可能である。樹脂同士の相溶性を向上させるのに有効であるからである。好適に用いるこのようなモノマーの具体例には、エチレン性不飽和モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレンおよびp-tert-ブチルスチレンのようなスチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n、i、およびt-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル)、(メタ)アクリル酸イソボロニル、シェル社製のVeova-9およびVeova-10等がある。他の共重合可能なモノマーとして、スチレン及びスチレン誘導体を使用する場合は40重量%以下の量で使用することが好ましい。使用量が40重量%を上回ると得られる塗膜の耐候性が劣化するからである。

【0018】ついで、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a)(1)(i)と酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマー(a)(1)(ii)とその他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(a)(1)(iii)とを共重合することによりカルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマー(a)(1)を調製する。重合は通常の溶液ラジカル重合により行いうる。アゾ系またはパーオキサイド系の開始剤を用いて、常圧または加圧下で温度100～150℃で重合時間3～8時間で重合を行うことが好ましい。ラジカル重合開始剤は、全モノマーに対し0.5～15重量%の量で用いることが好ましい。

【0019】モノマー(a)(1)(i)とモノマー(a)(1)(ii)とモノマー(a)(1)(iii)とは、5～90重量%、特に10～60重量%/10～40重量%、特に10～30重量%/0～85重量%

%, 特に10~80重量%の割合で共重合させることが好ましい。モノマー(a) (1) (i)の量が5重量%を下回ると耐擦傷性が低下し、90重量%を上回ると硬化性が不足となる。モノマー(a) (1) (ii)の量が10重量%を下回ると硬化性不良となり、40重量%を上回ると塗料化時貯蔵安定性に支障をきたす。モノマー(a) (1) (iii)の量が85重量%を上回ると耐酸性不良となる。

【0020】上記の重合により得られるポリマー(a) (1)は500~20000、特に1000~15000、より好ましくは1500~14000の数平均分子量Mnを有することが好ましい。数平均分子量が500を下回ると1分子当たりの官能基数が少なくなり硬化性が不足となり、20000を上回るとポリマーの粘度が高くなるため高固形分の被覆組成物を調製し難くなる。また、固形分換算で50~600mgKOH/g、好ましくは100~500mgKOH/gの酸価を有することが好ましい。酸価が50mgKOH/gを下回ると硬化性が悪くなり、600mgKOH/gを上回ると未反応の酸により耐水性が悪くなる。なお、本発明で用いるポリマーの分子量はGPC法により求められる。

【0021】ついで、得られたポリマー(a) (1)を、酸無水物基と水酸基とがモル比で1/1.5~1/1、好ましくは1/1.5~1/1.3となる割合の量でモノアルコール(a) (2)と反応させることにより、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a)を調製する。1/1.5を下回ると過剰のアルコールが多すぎて硬化時にワキの原因と

なり、1/1を下回ると未反応の無水物基が残り、貯蔵安定性が悪くなる。

【0022】ポリマー(a)は、固形分換算で25~300mgKOH/g、特に50~260mgKOH/gの酸価を有することが好ましい。酸価が25を下回ると硬化性不足となり、300を上回ると貯蔵安定性が不良となる。

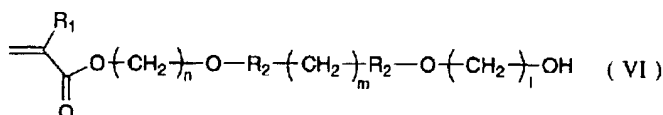
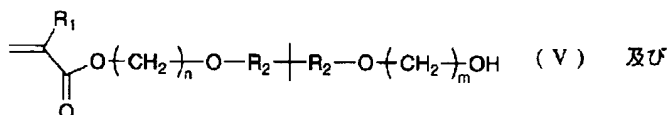
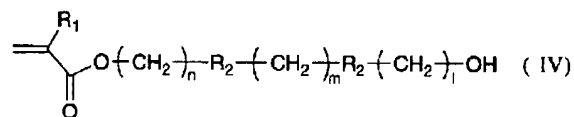
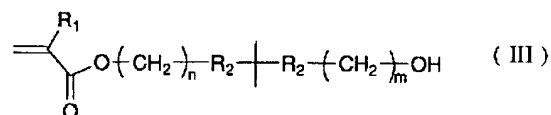
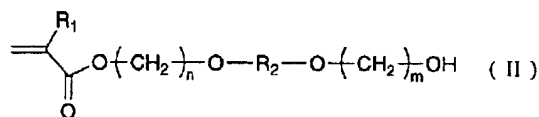
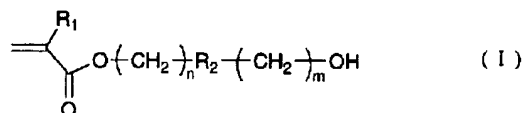
【0023】本発明に用いるモノアルコール(a) (2)は、1~12個、好ましくは1~8個の炭素原子を有するモノアルコールである。加熱時アルコールが揮発し酸無水物基を再生するのに良好だからである。好適に用い得るモノアルコールには、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコールおよびプロパギルアルコール等が挙げられる。特に好ましいものはアセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、メタノールおよびエタノールである。

【0024】本発明の樹脂組成物に用いる水酸基とエポキシ基とを有するポリマー(b)は、少なくとも2種類のエチレン性不飽和モノマーの共重合体である。

【0025】第1のエチレン性不飽和モノマーは、式

【0026】

【化4】



【0027】〔式中、R₁は水素原子またはメチル基で

あり、そしてR₂は、独立してシクロヘキシレン基また

はフェニレン基であり、 l 、 m および n は1～4の整数である。]で示す構造を有する水酸基含有エチレン性不飽和モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー(b)(1)である。これらの化合物は水酸基近傍($C_1 \sim C_4$)にベンゼン環またはシクロヘキサン環を有し、かつ一級水酸基であることを特徴とし、これにより水酸基近傍(架橋点近傍)の疎水化をはかり、硬化塗膜の耐酸性を向上させる。水酸基とベンゼン環またはシクロヘキサン環の距離が C_4 を上回って遠くなると硬化塗膜の耐酸性が低下する。好ましい具体例としては(メタ)アクリル酸(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチルが挙げられる。

【0028】第2のエチレン性不飽和モノマーはエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー(b)(2)である。モノマー(b)(2)は、分子内に1個以上の2重結合とエポキシ基とを有し、モノマー(b)(1)と共重合可能なモノマーであれば特に限定されないが、一般に、5～12個、好ましくは6～10個の炭素原子を有する化合物である。好ましい具体例としては(メタ)アクリル酸グリシジルおよび3,4-エポキシシクロヘキサニルメチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0029】ポリマー(b)を調製するためには、必要に応じて、第3のエチレン性不飽和モノマーとして、他の共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(b)(3)を用いる。既に説明したモノマー(a)(1)(iii)と同様のモノマーをモノマー(b)(3)として用いる。その他にも、モノマー(b)(1)と異なる水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをモノマー(b)(3)として用いることができる。例えば、既に説明したモノマー(a)(1)(i)と同様のモノマーが挙げられる。特に好ましい具体例としては(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルおよび(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルが挙げられる。特に併用することで樹脂の相溶性が向上する。

【0030】ポリマー(b)は、モノマー(b)(1)5～60重量%、好ましくは10～50重量%とモノマー(b)(2)10～60重量%、好ましくは15～40重量%とモノマー(b)(3)0～85重量%、好ましくは10～80重量%とを共重合することにより得られる。モノマー(b)(1)の量が5重量%以下では硬化性が低下し、60重量%以上では相溶性が不足するので反応が十分に進行しない。モノマー(b)(2)の量が10重量%以下では硬化性が不足し、60重量%以上では硬くなりすぎて耐候性不足となる。モノマー(b)(1)と異なる水酸基含有エチレン性不飽和モノマーをモノマー(b)(3)として用いる場合は、全モノマーを基準にして30重量%までの量で用いることが好ましい。このモノマーの使用量が30重量%を上回ると耐候性不良となるからである。

【0031】重合は、上述のような通常の溶液ラジカル重合法により行いうる。得られるポリマー(b)は、エポキシ当量100～800、ヒドロキシ当量200～1300および数

平均分子量500～20000、好ましくは1000～10000を有するように調製することが好ましい。エポキシ当量が100を下回ると安定性不良となり、800を上回ると硬化性不足となる。ヒドロキシ当量が200を下回ると耐水性不良となり、1300を上回ると硬化性低下となる。また、分子量が500を下回ると硬化性不足となり、20000を上回ると塗料安定性が不良となる。尚、この場合、一般に1分子中にエポキシ基を平均で好ましくは2～10個、より好ましくは3～8個、および水酸基を平均で好ましくは2～12個、より好ましくは4～10個有する。

【0032】このようにして得られるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a)、および水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー(b)を配合することにより本発明の硬化性樹脂組成物が得られる。

【0033】配合は、上記ポリマー(a)に含有されるカルボキシル基とポリマー(b)に含有されるエポキシ基とのモル比が1/1.2～1/0.6、好ましくは1/1.0～1/0.8となり、かつポリマー(a)に含有されるカルボン酸エステル基とポリマー(b)に含有される水酸基とのモル比が1/1.5～1/0.5となるような量、特に1/1.4～1/0.8となるような量で行うことが好ましい。

【0034】ポリマー(a)に含有されるカルボキシル基とポリマー(b)に含有されるエポキシ基との割合が1/0.6を上回ると得られる樹脂組成物の硬化性が低下し、1/1.2を下回ると塗膜が黄変する。ポリマー(a)に含有されるカルボン酸エステル基とポリマー(b)に含有される水酸基とのモル比が1/0.5を上回ると得られる樹脂組成物の硬化性が低下し、1/1.5を下回ると水酸基が過剰となるので耐水性が低下する。

【0035】配合量はそれぞれのポリマーの水酸基価、酸価およびエポキシ当量から当業者の周知の計算法により計算することができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、一般に、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a)20～80重量%、好ましくは30～70重量%および(b)水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー(b)20～80重量%、好ましくは30～70重量%の量で配合することにより得られる。ポリマー(a)が80重量%より多いと塗膜が柔らかくなりすぎて耐酸性が低下し、20重量%より少ないと耐擦傷性が悪くなる。ポリマー(b)が80重量%より多いと耐擦傷性が悪くなり、20重量%より少ないと耐酸性が低下する。

【0036】本発明の硬化性樹脂組成物の硬化機構は、まず、加熱によりポリマー(a)中のカルボキシル基とカルボン酸エステル基とが反応してポリマー(a)中に酸無水物基が生成し、遊離のモノアルコールが生成する。生成したモノアルコールは蒸発することにより系外へ除去される。ポリマー(a)中に生成した酸無水物基はポリマー(b)中に含有される水酸基と反応することにより架橋点を生成し、再度カルボキシル基を形成する。この生成したカルボキシル基およびポリマー(a)に初めから含有

されていたカルボキシル基はポリマー(b)中に含有されるエポキシ基と反応することにより架橋点を形成する。このように、2種類のポリマーが相互に反応することにより硬化が進行する。

【0037】このような構成により高い架橋密度を提供することが可能である。またポリマー(b)のモノマー(b)(1)由来の水酸基近傍には、ベンゼン環あるいはシクロヘキサン環が存在しており、これにより水酸基近傍(架橋点近傍)の疎水をはかり、耐酸性が向上するものと推察される。

【0038】上記ポリマー(a)および(b)の他にも、本発明の硬化樹脂組成物には、例えば4級アンモニウム塩のような酸とエポキシとのエステル化反応に通常用いられる硬化触媒を含んでも良い。本発明の硬化性樹脂組成物に用い得る他の触媒の具体例には、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドもしくはブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリドもしくはブロミド、サリチレートもしくはグリコレート、パラトルエンスルホネート等が挙げられる。これらの触媒は混合して用いても良い。

【0039】この触媒の配合量は樹脂組成物固形分に対し0.1~2.0重量%が好ましい。また、特開平2-151651号公報および同2-279713号公報に記載のように、スズ系の触媒をこれらと併用しても良い。スズ系触媒には、例えば、ジメチルスズビス(メチルマレート)、ジメチルスズビス(エチルマレート)、ジメチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(ブチルマレート)、ジブチルスズビス(ドデシルベンゼンスルホネート)等が挙げられる。硬化触媒とスズ触媒の配合量は樹脂組成物固形分に対し0.1~3.0重量%が好ましい。

【0040】また、本発明で用いる樹脂は酸性基を官能基として有する。したがって、アミンで中和することにより、水を媒体とする水性樹脂組成物とすることも可能である。

【0041】本発明の硬化性樹脂組成物は、クリヤ塗料組成物のバインダー成分として好適に用いうる。その際には、本発明の硬化性樹脂組成物は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤および酸化防止剤のような塗装膜の耐候性向上をはかるための添加剤；アルコール系(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等)、ハイドロカーボン系およびエステル系溶剤のような粘度調製のための希釈剤；レオロジーコントロール剤としての架橋樹脂粒子；および外観の調製の為の表面調製剤等と共に配合される。

【0042】このようなクリヤ塗料組成物は、一般に、基材上に複数層から成る複合塗膜を形成する際に、上塗り塗膜を形成するのに用いられる。複合塗膜は、例えば、基材上に下塗りおよび必要に応じて中塗り塗料の塗膜を形成する工程、この上にベース塗料の塗膜を形成する工程、およびこの上にクリヤ塗料組成物の塗膜を形成する工程、を包含する方法により形成される。

【0043】この場合、クリヤ塗料組成物の下地となるベース塗料としては着色顔料含有水性塗料や着色顔料含有有機溶剤型塗料が好適に用いられる。塗装に際しては、ベース塗料を硬化させることなく、ベース塗装表面に本発明の硬化性樹脂組成物を含有するクリヤ塗料を塗装した後に両方の塗膜を硬化させる2コート1ベーク硬化方式を用いることが好ましい。

【0044】ベース塗料として水性塗料を用いる場合は、良好な仕上がりの塗膜を得る為に、クリヤ塗料を塗装する前に予めベースコートに60~100℃で2~10分間加熱しておくことが好ましい。ベース塗料としては米国特許第5,151,125号および同第5,183,504号等に具体的に説明されているものが用いうる。特に、米国特許第5,183,504号記載の水性塗料組成物は仕上がりが、外観および性能の点で最も好適である。

【0045】本発明の硬化性樹脂組成物の製造法は特に限定されず、当業者に周知の全ての方法を用いうる。例えば、エナメル塗料とする場合は、顔料等の配合物をニーダーまたはローラー等を用いて混練、分散することにより行っても良い。

【0046】本発明の塗料組成物は、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、流し塗装等により塗装しうる。基板は必要に応じ、下塗りまたは中塗りされていても良い。下塗り塗料および中塗り塗料は公知のものをいう。

【0047】本発明の塗料組成物はいかなる基板、例えば木、金属、ガラス、布、プラスチック、発泡体等、特に、プラスチックおよび金属表面、例えばスチール、アルミニウムおよびこれらの合金に有利に用いうる。

【0048】一般に、膜厚は所望の用途のより変化する。多くの場合、0.5~3ミルが有用である。

【0049】基板への塗装後、塗装膜を硬化させる。硬化は100~180℃、好ましくは120~160℃で高い架橋度の硬化塗膜を得られる。硬化時間は硬化温度等により変化するが、120~160℃で10~30分の硬化が適当である。

【0050】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。特に断らない限り、配合量は重量部で示す。

【0051】

【調製例1~22】調製例1~22では、本発明の硬化性樹脂組成物に用いるカルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー(a)の調製を説明する。

【0052】調製例1~7では、ポリマー(a)の前駆体であるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー(a)(1)(i)の調製を説明する。

【0053】調製例1

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロータを備えた2リットルの反応容器にアークソルブPMA(協和油化社製)溶媒310部、アクリル酸4-ヒドロキシブチル60

0部、ヘキサヒドロ無水フタル酸642部およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.48部を仕込、145℃に昇温し、20分間保持した。その後、冷却施、反応容器から取り出すことによりカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーA-iを得た。

【0054】調製例2～7

以下の表-1に示す配合を用いること以外は調製例1と同様にして、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーA-ii～A-viiを得た。

【0055】

【表1】

調製例	1	2	3	4	5	6	7
得られるモノマー(a)(1)(i)のNo.	A-i	A-ii	A-iii	A-iv	A-v	A-vi	A-vii
PMA ⁹⁾	310	360	320	250	211	295	279
水酸基含有エチレン性不飽和モノマー	4HBA ¹⁾ 600	4HBA 600	4HBA 600	アクリル酸FA-1 ⁵⁾ 600	アクリル酸PP1000 ⁶⁾ 600	HEMA ⁷⁾ 600	HEA ⁸⁾ 600
酸無水物基含有化合物	HHPA ²⁾ 642	4MHHPA ³⁾ 840	PhAn ⁴⁾ 679	HHPA 402	HHPA 244	HHPA 580	HHPA 517
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.48	0.47	0.48	0.45	0.30	0.46	0.46

- 1) アクリル酸4-ヒドロキシブチル
- 2) ヘキサヒドロ無水フタル酸
- 3) 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸
- 4) 無水フタル酸
- 5) ダイセル化学工業製ε-カプロラクトン変性エチレン性不飽和モノマー
- 6) 日本油脂社製ポリプロピレンオキサイドメタクリレート
- 7) メタクリル酸ヒドロキシエチル
- 8) アクリル酸ヒドロキシエチル
- 9) 協和油化社製「アークソルブPMA」

【0056】調製例8～14では、ポリマー(a)の前駆体であるカルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマー(a)(1)の調製を説明する。

【0057】調製例8

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた2リットルの反応容器にキシレン150部、エッソ社製芳香族系炭化水素溶剤[S-100]110部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート180部を仕込、130℃に昇温した。ついで、ここに、攪拌下でスチレン300部、アクリル酸2-エチルヘキシル20部、メタクリル酸2-エチルヘキシル80部、調製例1で得られたカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーA-iの440部、無水マレイン酸250部、プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート300部およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルヘキサノエート100部からなるモノマーおよび開始剤溶液を3時間かけて滴下した。更に2時間攪拌を継続することにより不揮発分54%、数平均分子量2800のカルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマーA-I'を得た。

【0058】調製例9～14

以下の表-2に示す配合を用いること以外は調製例8と同様にして、カルボキシル基と酸無水物基とを有するポリマーA-II'～VII'を得た。これらのポリマーの性状も表-2に合わせて示す。

【0059】

【表2】

表-2

調製例	8	9	10	11	12	13	14
得られるポリマー (a) (1) のNo.	A-I'	A-II'	A-III'	A-IV'	A-V'	A-VI'	A-VII'
S-100 ¹⁾ キシレン PMA ³⁾	110 150 180	360 200 80	40 150 250	220 120 180	240 220 180	110 150 180	110 150 180
スチレン EHA ⁴⁾ EHMA ⁵⁾ CHA ⁶⁾ NBMA ⁷⁾ IBA ⁸⁾ IBMA ⁹⁾ EA ¹⁰⁾ EMA ¹¹⁾ 無水マレイン酸 無水イタコン酸 PMA モノマー-A-i モノマー-A-ii モノマー-A-iii モノマー-A-iv モノマー-A-v モノマー-A-vi モノマー-A-vii ガリ-0 ²⁾	300 20 80 250 300 440	100 95 100 200 882	300 100 50 188	300 250 90 240	300 140 123 340	300 50 90 250 400 362	250 250 400 517 50
不揮発分 (%)	54	50	49	53	53	53	51
数平均分子量	2800	1500	13400	3500	4000	4000	7000
酸価(mgKOH/g)	315	257	487	223	223	343	372

- 1) 芳香族系炭化水素溶剤 (エッソ製)
 2) γ -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート
 3) 協和油化社製「アークソルブ PMA」
 4) アクリル酸 2-エチルヘキシル
 5) メタクリル酸 2-エチルヘキシル
 6) アクリル酸 シクロヘキシル
 7) メタクリル酸 n-ブチル
 8) アクリル酸 i-ブチル
 9) メタクリル酸 i-ブチル
 10) アクリル酸 エチル
 11) メタクリル酸 エチル

【0060】調製例 15～21 ではポリマー(a)の調製を説明する。

【0061】調製例 15

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた反応容器に調製例 8 で得られるポリマー-A-I' の 193部およびメタノール 12部を入れ、60℃に昇温し、36時間攪拌を続けることにより反応させた。IR吸収スペクトル分析において酸無水物基に由来する吸収(1785cm⁻¹)が消失するのを確認した後に、生成物を反応容器から排

出した。カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー-A-II' が得られた。

【0062】調製例 16～21

以下の表-3 に示す配合を用いること以外は調製例 15 と同様にして、カルボキシル基とカルボン酸エステル基とを有するポリマー-A-II'～VII' を得た。

【0063】

表 3

調製例	15	16	17	18	19	20	21
得られるポリマー (a) のNo.	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V	A-VI	A-VII
酸無水物基含有 ポリマー(a) (1) のNo.、量	A-I' 193部	A-II' 222部	A-III' 208部	A-IV' 197部	A-V' 194部	A-VI' 197部	A-VII' 199部
モノアルコール(a) (2) および量	メタノール 12部	エタノール 6部	プロパノール アルコール 30部	メタノール 8部	メタノール 8部	アセトール 28部	エタノール 12部

【0064】

【調製例22～26】調製例22～26では、本発明の硬化性樹脂組成物に用いる水酸基とエポキシ基とを含有するポリマー(b)の調製を説明する。

【0065】調製例22

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えた2リットルの反応容器にキシレン20部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート15部を仕込み、130℃に昇温した。

【0066】滴下ロートにスチレン20部、アクリル酸2-エチルヘキシル24.69部、メタクリル酸グリシジル25.31部、メタクリル酸(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル30部およびt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート40部からなるモノマーおよび開始剤溶液を3時間

で滴下した。滴下終了後30分間130℃で保持した後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート5部およびキシレン50部からなる溶液を30分間で滴下した。滴下終了後更に2時間130℃にて反応を継続し、不揮発分65%、数平均分子量6000、ヒドロキシ当量707としてエポキシ当量561の水酸基とエポキシ基とを有するポリマーB-Iを得た。

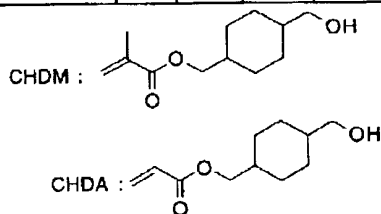
【0067】調製例23～26

以下の表-4に示す配合を用いること以外は調製例22と同様にして、水酸基とエポキシ基とを有するポリマーB-II～Vを合成した。得られたポリマーの特性値も表-4に示す。

【0068】

【表4】

調製例	22	23	24	25	26	比較例 27	比較例 28
得られるポリマー (b)のNo.	B-I	B-II	B-III	B-IV	B-V	B-VI	B-VII
キシレン S-100 PMA ⁸⁾	20 15	20 10 5	20 15	20 10 5	20 15	20 15	20 15
OH基含有 モノマー	CHDM 30	CHDM 19.3	CHDA 28.3	CHDA 40 HEA ¹⁾ 10	CHDM 21.2 HEMA ²⁾ 13	4HBA ³⁾ 21.82	4HBA 28.12
GMA ⁴⁾	25.31	25.31	56.8	23.7	20.3	25.31	25.31
スチレン EHA ⁵⁾ NBMA ⁶⁾ CHMA ⁷⁾	20 24.69	25.4 15 15	10 4.9	10 10 6.3	20 15.5 20	10 12.87 20	20 32.87
エポキシ当量	561	561	250	600	700	561	561
ヒドロキシ 当量	707	1100	700	350	500	660	660
数平均分子量	6000	1000	2000	5000	8000	6000	6000
酸価(mgKOH/g)	172	207	258	126	126	218	247



- 1) アクリル酸2-ヒドロキシエチル
- 2) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
- 3) アクリル酸4-ヒドロキシブチル
- 4) メタクリル酸グリシジル
- 5) アクリル酸2-エチルヘキシル
- 6) メタクリル酸n-ブチル
- 7) メタクリル酸シクロヘキシル
- 8) 協和油化社製「アーコソルPMA」

【0069】

【調製例27および28】調製例27および28では、比較例の被覆組成物のためのポリマー(主剤成分)の調製を説明する。

【0070】調製例27および28

表-4に示す配合を用いること以外は調製例22と同様にして、水酸基とエポキシ基とを有するポリマーB-VIを得た。

【0071】

【実施例1～8】実施例1～8では、調製例1～26で

調製したポリマーを用いて得られる本発明の硬化性樹脂組成物を含有する塗料について説明する。

【0072】実施例1

まず、以下の表に示す配合でクリヤ塗料組成物を調製した。

【0073】

【表5】

成分	配合(部)
ポリマーA-I(調製例15)	73
ポリマーB-I(調製例22)	100
テトラブチルアンモニウムブロミド	1.5
Scat-30	0.33
チヌビン-384	2.0
チヌビン-123	2.0

【0074】次いで、得られたクリヤ塗料組成物を酢酸ブチル/キシレン=1/1からなる溶媒で塗装粘度に希釈し、クリヤ塗料を得た。りん酸処理鋼板に電着塗料(日本ペイント株式会社製パワートップU-30)及び中塗り塗料(日本ペイント株式会社製オルガP-2)を塗装した工程試験板に日本ペイント株式会社製スーパーラックM-90の溶剤型メタリックベース塗料を乾燥膜厚が15 μ mになるように塗布した後ウェット・オン・ウェットで上記クリヤ塗料を塗布し140℃で30分焼付、膜厚40 μ mのクリア塗膜を得た。そして、以下に示す評価法により硬化塗膜を評価した。結果を表6に示す。

【0075】尚、上記溶剤型メタリックベース塗料の配合は、アルミフレーク含有量65%のアルミフレークペースト(東洋アルミニウム社製「アルペースト7160N」)10.9部、固形分48%の熱硬化アクリル樹脂ワニス(三井東圧化学社製「アルマテックスNT-U-448」)66.85部、固形分60%のメラミン樹脂ワニス(三井東圧化学社製「ユーバン20N-60」)13.37部、トルエン6.38部、n-ブタノール2.0部およびトリエチルアミン0.5部である。

【0076】耐酸性

得られた硬化塗膜を0.1NのH₂SO₄水溶液0.2mlに60℃において2時間接触させた後に、塗膜表面を目視評価した。

【0077】

変化が観察されない場合 ◎
 かすかに痕跡が見られる場合 ○
 明確に痕跡が見られる場合 △
 とした。

【0078】実施例2～7

以下の表-5に示す配合を用いること以外は実施例1と同様にして、実施例2～7のクリヤ塗料を調製し、塗膜性能を評価した。評価結果を表-6に示す。

【0079】実施例8

まず、以下の表-5に示す配合を用いること以外は実施例1と同様にして、クリヤ塗料を得た。りん酸処理鋼板に電着塗料(日本ペイント株式会社製パワートップU-30)および中塗り塗料(日本ペイント株式会社製オルガP-2)を塗布した工程試験板に日本ペイント株式会社製水性型メタリックベース(米国特許第5,183,504号の実施例1)を乾燥膜厚が15 μ mになるように塗布した後、60℃で5分間乾燥した後、ウェット・オン・ウェットで上記クリヤ塗料を塗布し、140℃×30分間焼付け、膜厚40 μ mのクリヤ塗膜を得た。そして、実施例1と同様にして硬化塗膜を評価した。結果を表6に示す。

【0080】尚、上記水性メタリックベースの配合は、アルミフレーク含有量65%のアルミニウム顔料ペースト(東洋アルミニウム社製「アルペースト7160N」)15部、メチル化メラミン(三井東圧化学社製「サイメル303」)30部、イソステアリン酸ホスフェート(サカイ化学社製「ホスホレックスA-180L」)2部、同文献の調製例1で得られる数平均分子量12000、水酸基価70、酸価58および固形分50%のアクリル樹脂ワニス112部、および酸価16.2および固形分33%のウレタンエマルジョン43部である。

【0081】

【比較例】以下の表-5に示す配合を用いること以外は実施例1と同様にして、比較例のクリヤ塗料を調製し塗膜性能を評価した。評価結果を表-6に示す。

【0082】

【表6】

表-5

実施例	ポリマー (a)のNo.	ポリマー (b)のNo.	硬化触媒他	
1	A-I (調製例15)	B-I (調製例22)	TBABr/Scat-30 ¹⁾ =0.4/0.1	T-384 ³⁾ /T-123 ⁴⁾ =2.0/2.0
2	A-II (調製例16)	B-III (調製例24)	TBABr/Scat-30 =0.3/0.1	T-384/T-123 =1.0/1.0
3	A-III (調製例17)	B-IV (調製例25)	TBABr/Scat-30 =0.4/0.2	T-384/T-123 =2.0/2.0
4	A-IV (調製例18)	B-V (調製例26)	TBABr/Scat-30 =0.4/0.1	T-384/T-123 =2.0/2.0
5	A-V (調製例19)	B-I (調製例22)	TBS-025 ⁵⁾ /TBAPTS ⁶⁾ /Scat-28 ²⁾	T-384/T-123 =2.0/2.0
6	A-VI (調製例20)	B-II (調製例23)	TBS-025/TBAPTS/Scat-28 =0.3/0.3/1.0	T-384/T-123 =2.0/2.0
7	A-VII (調製例21)	B-IV (調製例25)	TBS-025/TBAPTS/Scat-28 =0.3/0.3/1.0	T-384/T-123 =2.0/2.0
8	A-II (調製例16)	B-V (調製例26)	TBS-025/TBAPTS/Scat-28 =0.3/0.3/1.0	T-384/T-123 =2.0/2.0
比較例 1	A-I (調製例15)	B-VI (調製例27)	TBS-025/TBAPTS/Scat-28 =0.3/0.3/1.0	T-384/T-123 =2.0/2.0
比較例 2	A-I (調製例15)	B-VII (調製例28)	TBS-025/TBAPTS/Scat-28 =0.3/0.3/1.0	T-384/T-123 =2.0/2.0

1) 「Scat-30」三共有機合成社製スズ系硬化触媒、ジブチルスズスルホン酸塩

2) 「Scat-28」三共有機合成社製スズ系硬化触媒、ジブチルスズビス(ブチルマレート)

3) 「チヌビン384」チバガイギー社製紫外線吸収剤

4) 「チヌビン123」チバガイギー社製ヒンダードアミン光安定剤

5) 「TBS-025」テトラブチルアンモニウムサリチレート

6) 「TBAPTS」テトラブチルアンモニウムパラ【0083】

【表7】

のクリヤ塗料は比較例に比べ高温の耐酸性に優れた塗膜を提供する。

【0085】

【発明の効果】耐候性、特に酸性雨に対する耐性に優れた塗膜を提供する硬化性樹脂組成物が提供された。

表-6

実施例	耐酸性
1	◎
2	◎
3	◎
4	◎
5	◎
6	◎
7	◎
8	◎
比較例1	△
比較例2	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 L 101/06

C 0 9 D 133/14

163/00

201/06

識別記号

L T B

P G F

P J K

P K D

P D H

P D L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 奥出 芳隆
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ
イント株式会社内